

DERWENT-ACC-NO: 1998-175206
DERWENT-WEEK: 199816
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin paint and applied ferro-alloy - contains epoxy! resin with fine powdery material of e.g. talc, clay, silica, mica etc.

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON REINS KK[NIREN]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0198677 (July 29, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10036764 A	February 10, 1998	N/A	005	C09D 163/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10036764A	N/A	1996JP-0198677	July 29, 1996

INT-CL (IPC): C09D163/00; C09K003/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10036764A

BASIC-ABSTRACT: An epoxy resin paint for coating an ferro-alloy body comprises an epoxy resin contg. fine powdery inorganic material. Also claimed are: (a) the compsn. comprises 100 pts.wt. an epoxy resin and 10-50 pts.wt. fine powdery inorganic material; (b) the fine powdery inorganic material is at least one of talc, clay, molybdenum disulphide, silica, calcium carbonate, mica and alumina; (c) a ferro-alloy body having a cured film of the epoxy resin paint on the surface as desired; (d) the ferro-alloy body is stainless steel body; (e) the ferro-alloy body is a plate for metallic gasket; and (f) the ferro-alloy body is a plate for metallic gasket having a bead part made of stainless steel where a cured film of the paint is formed on at least the inside and/or the outside of the bead part.

USE - The paint is applied to a ferro-alloy body e.g. stainless steel especially a two layered metal gasket of cylinder head of cars.

ADVANTAGE - The epoxy resin paint exhibits well coating property on a ferro-alloy body especially on stainless steel body and is well cured at a high temp. without generating cissing and can be suitably applicable to various

shaped body.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS:

POLYEPOXIDE RESIN PAINT APPLY FERRO ALLOY CONTAIN POLYEPOXIDE
RESIN FINE POWDER
MATERIAL TALC CLAY SILICA MICA

DERWENT-CLASS: A21 A82 G02 M13

CPI-CODES: A05-A01E4; A08-R01; A12-B04C; G02-A02G; M13-H05;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1278U; 1544U ; 1694U ; 1952U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999
L2073

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND04 ; K9449 ; K9552 K9483 ; K9676*R ; Q9999 Q7158*R
Q7114 ; Q9999 Q9018 ; Q9999 Q7910 Q7885 ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999
Q9303 Q9212

Polymer Index [1.3]

018 ; G3190 R01541 D00 F80 O* 6A Mg 2A Si 4A ; R01949 D00 F80 O*
6A Al 3A Si 4A ; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A ; R07035 D00 F00 Mo
6B Tr S* 6A ; R01278 D00 F44 C* 4A O* 6A Ca 2A ; R01544 D00 F20
Al 3A O* 6A ; G3010 D00 F80 Al 3A Si 4A O* 6A ; A999 A237 ; S9999
S1514 S1456 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ; A999 A771

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-056456

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36764

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P J P		C 0 9 D 163/00	P J P
C 0 9 K 3/10			C 0 9 K 3/10	L

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-198677

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月29日

(71) 出願人 000230386

日本ラインツ株式会社

神奈川県大和市深見西1丁目5番2号

(72) 発明者 奥田 智昭

神奈川県大和市深見西1丁目5番2号 日

本ラインツ株式会社内

(72) 発明者 川中 輝明

神奈川県大和市深見西1丁目5番2号 日

本ラインツ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

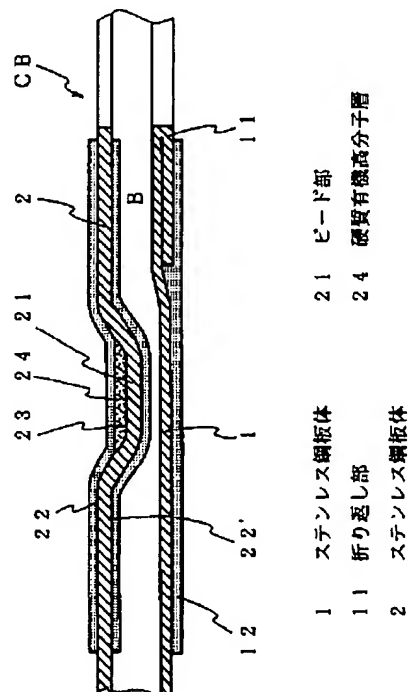
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂塗料、およびエポキシ樹脂塗布鉄合金体

(57) 【要約】

【課題】 鉄合金体、特にステンレス鋼に対して塗布性の改善されたエポキシ樹脂塗料を提供すること、および鉄合金体の所望の表面にエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有するエポキシ樹脂塗布鉄合金体を提供すること。

【解決手段】 タルク、クレーなどの無機微細体をエポキシ樹脂100重量部あたり10～50重量部含有することを特徴とするステンレス鋼体などの鉄合金体の塗布用エポキシ樹脂塗料、および該塗料の硬化塗膜を有する鉄合金体。

【効果】 本発明のエポキシ樹脂塗料は、各種の鉄合金体、特にステンレス鋼体に対して良好な塗布性を示す。該塗料の硬化塗膜を有する鉄合金体、就中ビード部の内側および／または外側にエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有するステンレス鋼体は、メタルガスケット用板材として、就中、自動車のシリンダヘッドガスケット用材として特に好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機微細体を含有するエポキシ樹脂からなることを特徴とする鉄合金体塗布用のエポキシ樹脂塗料。

【請求項2】 エポキシ樹脂100重量部あたり10～50重量部の無機微細体を含有する請求項1記載のエポキシ樹脂塗料。

【請求項3】 無機微細体が、タルク、クレー、二硫化モリブデン、シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、およびアルミナからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2記載のエポキシ樹脂塗料。

【請求項4】 鉄合金体の所望の表面に、請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有することを特徴とするエポキシ樹脂塗布鉄合金体。

【請求項5】 鉄合金体が、ステンレス鋼体である請求項4記載のエポキシ樹脂塗布鉄合金体。

【請求項6】 鉄合金体が、メタルガスケット用板材である請求項4または5記載のエポキシ樹脂塗布鉄合金体。

【請求項7】 鉄合金体が、ビード部を有するステンレス鋼製のガスケット用板材であり、該ビード部の少なくとも内側および／または外側にエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有する請求項4～6のいずれかに記載のエポキシ樹脂塗布鉄合金体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ステンレス鋼などの鉄合金体用のエポキシ樹脂塗料、並びに該エポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有する鉄合金体に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用の2層型メタルガスケットは、そのシリンダーボア周辺部の断面例を図1に示す通り、該シリンダーボアCBの周囲で折り返し部11を有するステンレス鋼板体1とビード部21を有するステンレス鋼板体2とからなっている。ビード部21およびその近傍において、ステンレス鋼板体1はその外側の片面にフッ素ゴム層12を有し、一方、ステンレス鋼板体2は、フッ素ゴム層22および22'とその両面にフッ素ゴム層を有する。ステンレス鋼板体2の内側のフッ素ゴム層22'は、ステンレス鋼板体2にはなしにステンレス鋼板体1の内側に設けられる場合もある。なお図1の断面例においては、ビード部21の内部23には硬質有機高分子層24が設けられている。かかる硬質有機高分子層24は、現用のメタルガスケットには未だ設けられていないが、メタルガスケットのシール機能の一層の向上を図るべく上記の折り返し部11の代替として、あるいは図1のように折り返し部11と併用の状態において最近その設置が検討されている。いずれにせよ、シリンダーボア周辺部におけるビード部21は、該メタルガスケットのシール機能を高めるために設けられているが、メ

タルガスケットの使用における締めつけ圧力により次第にへたりが生じるので、このへたりを防止するためにステンレス鋼板体1に折り返し部11を設けて、ビード部21の全屈を防止している。

【0003】ビード部21は、その高さは通常0.1～0.4mm程度であり、これに対してステンレス鋼板体1の厚みは例えば0.10～0.15mm程度であって、一般的にビード部21の高さの方がステンレス鋼板体1の厚み、換言すると、上記両鋼板体1、2間の間隙幅より大きい。従って、ビード部21のクッション作用が生じて、それによりシール機能が達成されるのであるが、折り返し部11だけではへたり防止が不十分となる場合もあり、そのような場合には、ビード部21の内部23の硬質有機高分子層24がビード部21のへたりのストッパーとして機能する。該層24のような硬質有機高分子層をビード部21の内部23内以外に、ビード部21の近傍の外部、例えば図1のBで示す位置辺り、即ちビード部21の存在する位置よりシリンダーボアCBに近い位置でのステンレス鋼板体2の内表面上あるいはステンレス鋼板体1の内表面上など種々の箇所に設ける提案もある。かかる硬質有機高分子層は、該層24も含めて、一般的にその層厚や幅を自由に設定できるので、ビード部21や折り返し部11自体の設計、さらにはそれらの近傍部の設計に大きな自由度を与える役割を果たす。以上の理由から、ビード部21の内外やその近傍などに硬質有機高分子層を形成する技術が重要となる。

【0004】本発明者らは、硬質有機高分子層24など硬質有機高分子層の構成材料の選択研究から、圧縮応力緩和特性の優れているエポキシ樹脂が特に優れているとの知見を先に得た。ところで本発明者らの引き続く実験によれば、エポキシ樹脂塗料は、鉄合金に対して濡れ性が悪いためと思われるが、鉄合金の表面、特にビード部21におけるような彎曲した表面に塗布すると、撓きを生じて連続塗膜を形成し難い問題がある。室温で高粘度のエポキシ樹脂塗料は、撓き力よりも高粘度に基づく形状保持力が強いので室温下では均一厚さに塗布することは可能ではあるものの、その塗膜を硬化するために高温度に加熱すると硬化に先立って高温度による塗料の粘度低下によりやはり撓きにより連続塗膜が収縮して不均一な盛り上りや多数の皺を生じるなどの問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、鉄合金体、特にステンレス鋼体に対して塗布性の改善されたエポキシ樹脂塗料を提供することにある。本発明の他の課題は、鉄合金体の所望の表面にエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有するエポキシ樹脂塗布鉄合金体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の特徴を有

する。

1. 無機微細体を含有するエポキシ樹脂からなることを特徴とする鉄合金体塗布用のエポキシ樹脂塗料。

2. エポキシ樹脂100重量部あたり10〜50重量部の無機微細体を含有する上記1記載のエポキシ樹脂塗料。

3. 無機微細体が、タルク、クレー、二硫化モリブデン、シリカ、炭酸カルシウム、マイカおよびアルミナからなる群から選ばれた少なくとも1種である上記1または2記載のエポキシ樹脂塗料。

4. 鉄合金体の所望の表面に、上記1〜3のいずれかに記載のエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有することを特徴とするエポキシ樹脂塗布鉄合金体。

5. 鉄合金体が、ステンレス鋼体である上記4記載のエポキシ樹脂塗布鉄合金体。

6. 鉄合金体が、メタルガasket用板材である上記4または5記載のエポキシ樹脂塗布鉄合金体。

7. 鉄合金体が、ブリード部を有するステンレス鋼製のガasket用板材であり、該ブリード部の少なくとも内側および/または外側にエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有する上記4〜6のいずれかに記載のエポキシ樹脂塗布鉄合金体。

【0007】

【作用】本発明のエポキシ樹脂塗料は、無機微細体を含有することにより、鉄合金体に対する濡れ性が改善され、且つ加熱硬化時の高温下においても高い見かけ粘度を保持する。このために、室温においては種々の鉄合金体の所望の表面に良好に塗布することが可能であり、また該塗料塗膜を硬化する際の高温度に加熱しても高い見かけ粘度を保持するので撓きを生じることがない。本発明のエポキシ樹脂塗布鉄合金体は、上記したエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有するので、その硬化塗膜は実質的に収縮はなく、膜厚や膜形状において良好な連続性を具備し得る。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるエポキシ樹脂塗料のベースとなるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA系、ノボラック系、環状脂肪族系、長鎖脂肪族系、ヒダントイン系、イソシアメレート系などの各種のエポキシ樹脂を用いることができる。就中、塗布性の面から室温で液状であるもの、特に25℃における粘度が少なくとも1000センチポアズ、更に1,200〜50,000センチポアズのものが好ましい。硬化剤としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、ポリアミドアミンおよびその誘導体、ジシアンジアミド、メラミンなどのアミン類、イソフタロヒド

ラジン類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類など、各種のエポキシ樹脂用硬化剤の一種または二種以上が用いられる。

【0009】これら各種の硬化剤のうち、工場での長時間に及ぶ連続塗布作業に耐え得るポットライフの長い潜在性硬化剤が特に好ましい。かかる潜在性硬化剤を例示すると、ジシアンジアミド、メラミン、イソフタロヒドラジン、3フッ化ほう素-モノエチルアミン錯体などの3フッ化ほう素とアミンとのコンプレックス類、上記した各種の硬化剤、例えばジエチレントリアミンなどを吸着したモレキュラーシーブ形硬化剤類、上記各種硬化剤をマイクロカプセル化したものなどである。マイクロカプセル化物は、通常、使用時にマイクロカプセルを圧力や熱にて潰して用いられる。

【0010】本発明において用いられる無機微細体の化学種に関しては、エポキシ樹脂に対して化学的に不活性なものの、例えば石英ガラス、珪酸ガラスなどのガラスの粉体、天然や合成の各種セラミックの粉体、鉄、銅、ニッケル、ステンレス、真鍮などの金属や合金の粉体、アルミナ、シリカ、亜鉛華、酸化鉄、酸化銅などの金属酸化物の粉体、タルク、クレー、マイカ、バーミキュライト、炭酸カルシウム、カーボンブラックなどのゴムやプラスチックの充填剤、二硫化モリブデンなどのその他の無機物が例示される。就中、タルク、クレー、二硫化モリブデン、シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、およびアルミナなど一種または二種以上が好ましい。かかる無機微細体の形状に関しては、球形、各種の角形、あるいはそれ以外の異形の粉粒体、ウィスカー、針状、繊維状、などの長尺体、あるいはマイカ、膨張したバーミキュライトの碎片などの板状体などであってもよい。粉粒体類の無機微細体については、100メッシュのタイラー篩を100%通過するもの、特に300メッシュのタイラー篩を100%通過する粒度のものが好ましい。長尺体や板状体の無機微細体については、アスペクト比が1.5〜1000程度で且つ顕微鏡観察による最長部の長さが0.1〜80μm、特に1〜40μmのものが好ましい。

【0011】無機微細体の使用量が過少であると、その使用によっても前記した効果が乏しく、一方、使用量が過大であると、得られたエポキシ樹脂と無機微細体の混合物は、流動性が乏しくなって塗布性が悪くなる。しかし無機微細体の使用量は、エポキシ樹脂100重量部あたり10〜50重量部、特に15〜40重量部とすることが好ましい。

【0012】本発明のエポキシ樹脂塗料は、上記したエポキシ樹脂と無機微細体とを、あるいは必要に応じて添加し得る他の成分、例えば酸化防止剤、着色剤、可塑

剤、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの改質剤などと共に通常の混合機、例えばサンドミルを用いて混合して製造することができる。なお、混合を一層容易とするため、あるいは塗布性を改善する目的などで、適当な溶剤を必要に応じて添加し希釈することも可能である。

【0013】本発明のエポキシ樹脂塗布鉄合金体は、鉄合金体の所望個所に上記した本発明のエポキシ樹脂塗料を常温または適当な温度で塗布し、次いでエポキシ樹脂塗料の塗布層を加熱硬化することにより製造することができる。鉄合金体を構成する鉄合金としては、鉄や鋼などのFe-C合金、フェライト系ステンレス、マルテンサイト系ステンレス、オーステナイト系ステンレスなどのステンレス鋼、フェロマンガ、フェロシリコン、フェロニッケル、フェロクロムあるいはその他の、鉄を主成分とする、特に鉄の含有量が少なくとも80重量%のフェロアロイである。かかる鉄合金のうちでも、ステンレス鋼、特にSUS301-CSP、SUS304-CSP、SUS420J2-CSP、SUS631-CSP、SUS304、SUS430などのステンレス鋼が好ましい。

【0014】種々の形状や寸法の鉄合金体が、本発明のエポキシ樹脂塗布鉄合金体の素材となり得る。例えば平板、波板、丸棒、角材、ブロックなどである。それらのうちでも、メタルガasket用板材のような前記したビード部の如き凹凸加工部を有する打ち抜き板、就中ステンレス鋼製のものは、従来のエポキシ樹脂塗料では塗布が困難であって本発明のエポキシ樹脂塗料にて初めて良好な硬化塗布層が形成され得るので特に好ましい。上記した凹凸加工部の大きさは、例えば図1のステンレス鋼板体2に形成されたビード部21のように、板体の一方の側に隆起した凸加工部についていえば、凸部の高さが0.1~0.4mm程度、幅は1.0~4.0mm程度である。図1のステンレス鋼板体2に形成されたビード部21内の硬質有機高分子層24を本発明のエポキシ樹脂硬化物にて構成したものは、本発明のエポキシ樹脂塗布鉄合金体の一実施例となる。

【0015】上記した寸法のビード部を少なくとも1個所有するステンレス鋼板体であって、且つ該ビード部の内側および/または外側にエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有する本発明のエポキシ樹脂塗布鉄合金体は、メタルガasket用板材として、就中、自動車のシリンダヘッドガasket用材として特に好適である。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により一層詳細に説明する。

【0017】実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製の商品名エピコート828、25℃における粘度：約1,350cp）100重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール（油化シェルエポキシ社製の商品名エ

ピキュアEMI-24）5重量部、およびタルク（日本タルク社製の商品名タルクSWB、粒度：タイラー篩の325メッシュを99.8%以上通過）15重量部とを混合機（日本精機製作所社製の商品名ACE HOMOGENIZER AM-10）にて室温で均一に混合して製造したエポキシ樹脂塗料。

【0018】実施例2

タルクの配合量をエポキシ樹脂100重量部に対して25重量部とした点のみ実施例1と異なるエポキシ樹脂塗料。

【0019】実施例3

タルクの配合量をエポキシ樹脂100重量部に対して35重量部とした点のみ実施例1と異なるエポキシ樹脂塗料。

【0020】実施例4

フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製の商品名エピコート154、52℃における粘度：約5,100cp）100重量部、ジシアンジアミド（油化シェルエポキシ社製の商品名エピキュアDICY-7）5重量部、およびクレー（浅田製粉社製の商品名ネオキャリアK、粒度：タイラー篩の325メッシュを97%以上通過）20重量部とを実施例1と同様の方法で室温下で均一に混合して製造したエポキシ樹脂塗料。

【0021】実施例5

市販の1液性エポキシ樹脂（スリーボンド社製の商品名2212B、25℃における粘度：約25,000cp）100重量部、およびタルク（日本タルク社製の商品名タルクSWB、粒度：タイラー篩の325メッシュを99.8%以上通過）20重量部とを実施例1と同様の方法で室温下で均一に混合して製造したエポキシ樹脂塗料。

【0022】比較例1

実施例1とは、タルクを加えなかった点のみ異なるエポキシ樹脂塗料。

【0023】比較例2

タルクの配合量をエポキシ樹脂100重量部に対して3重量部とした点のみ実施例1と異なるエポキシ樹脂塗料。

【0024】比較例3

実施例5とは、タルクを加えなかった点のみ異なるエポキシ樹脂塗料。

【0025】実施例6~10、比較例4~6

厚さ0.25mmのSUS301-CSP3/4Hからなるメタルガasket用板材より内径55mm、外径75mmのリング状試料を打ち抜き、該リング状試料の幅方向中央部全周にわたり、幅3.4mm、高さ0.30mmのビードを設けた。このビード付き試料の全面をブラスト処理により清浄とした。次いで実施例1~5、および比較例1~3の各エポキシ樹脂塗料を25℃におい

て、該ビードの凹側面より凹部内にスクリーン印刷により塗布幅1.0mmとなるように塗布した。また別のリング状試料の該ビードの凸側面より凸部近傍の平坦部にスクリーン印刷により塗布幅1.5mmとなるように塗布した。ついて加熱硬化のために各塗布面を上にして恒温槽内で加熱しエポキシ樹脂塗料を硬化し、かくしてそれぞれ実施例6～10、比較例4～6のエポキシ樹脂塗布鉄合金体を得た。なお、実施例6、7、8、および比較例4、5の加熱条件は、150℃で30分であり、実施例9は160℃で60分であり、実施例10と比較例6とは100℃で20分である。

【0026】実施例1～5のエポキシ樹脂塗料を用いてなる実施例6～10の各エポキシ樹脂塗布鉄合金体においては、ビード部の凹部内に塗布した場合も凸部近傍平坦部に塗布した場合も幅、厚さともに均一性が良好な硬化エポキシ樹脂層が形成されていた。これに対して、比較例1～3のエポキシ樹脂塗料を用いてなる比較例4～6の各エポキシ樹脂塗布鉄合金体においては、エポキシ樹脂塗料の撓きが生じて、その硬化エポキシ樹脂層は、幅、厚さともに極めて不均一となった。

【0027】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂塗料は、各種の鉄合金体、特にステンレス鋼体に対して良好な塗布性を示し、しかも塗布後の加熱硬化時の高温度下においても撓きを生じることなく硬化する。従って、平板、波板、丸棒、角材、ブロックなどの各種形状の鉄合金体の塗布に好適である。また、本発明のエポキシ樹脂塗布鉄合金体は、そのエポキシ樹脂塗料の硬化層は撓き部のない様な層を有する。該エポキシ樹脂塗布鉄合金体のうち、ビード部の内側および/または外側にエポキシ樹脂塗料の硬化塗膜を有するステンレス鋼体は、メタルガスケット用板材として、就中自動車のシリンダヘッドガスケット用材として特に好適である。

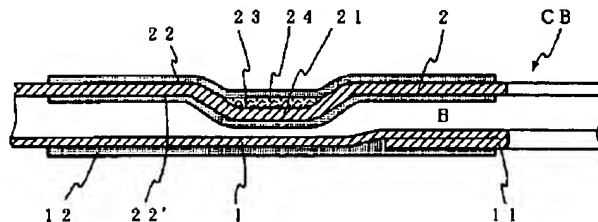
【図面の簡単な説明】

【図1】自動車用2層型メタルガスケットの断面図例である。

【符号の説明】

- | | |
|----|----------|
| 1 | ステンレス鋼板体 |
| 11 | 折り返し部 |
| 2 | ステンレス鋼板体 |
| 21 | ビード部 |
| 24 | 硬質有機高分子層 |

【図1】



- | | | | |
|----|----------|----|----------|
| 1 | ステンレス鋼板体 | 21 | ビード部 |
| 11 | 折り返し部 | 24 | 硬質有機高分子層 |
| 2 | ステンレス鋼板体 | | |